

材質改良に関する研究 (第8報)

尿素樹脂接着剤の潜伏性硬化剤について

堀 岡 邦 典⁽¹⁾

野 口 美 保 子⁽²⁾

斉 藤 実⁽³⁾

I 緒 言

木材工業における尿素樹脂接着剤の使用量は年々増大しており、その使用結果はしばしば発表されているが、その硬化触媒については、ほとんどが塩化アンモニウムか塩酸併用の程度であつて、わずかに半井¹⁾、岩塚²⁾の報告のほか、アニリン塩酸塩の硬化触媒の特許公告が出ているにすぎない。塩化アンモニウムが使用される最大の理由は、価格が低廉であること、その水溶液は無色、無臭で取扱いが容易であり、添加量の若干の変動による硬化時間への影響が少ないことなどであるが、欠点として次のようなことがいわれる。すなわち、(1) 可使時間が短い。(2) 加熱硬化時間が比較的ながい。(3) 硬化後の耐老化性が劣る等である。

可使時間が短いということは、木材工業、とくにパーティクルボードの製造においてチップに接着剤が塗付されてから熱圧成型されるまでに比較的長時間を要するため、現行方法のようにスプレー法で塗付される場合に、接着剤は微粒子状にチップに付着してをり、夏季など気温が30°C前後に上昇しているとき

Table 1. 予備硬化の影響
Influence of pre cure

Specification				Hot and cold soak test (kg/cm ²)		
Pre cure		Hot press		max.	min.	mean
Temperature °C	time min	Temperature °C	time min			
15	0	100	2	27.4	18.3	23.9(17)
15	0	〃	1	21.6	16.0	17.9 (4)
30	30	〃	1	16.1	4.8	6.5 (0)
15	30	〃	1	30.4	18.9	23.3(20)
Remarks: Combination of glue, Urea resin adhesive				100 g		
Wheat flour				10 g		
Water				20 cc		
Ammonium chloride				1 g		
Rate of spread				25 g/(30 cm) ²		
Assembly time				40 min		
Species and sort of veneer				Birch 1.2 mm		
Construction of plywood				3 ply		
().....				Wood failure percentage		

(1) 木材部材質改良科長兼接着研究室長・農学博士
(3) 日本ノボパン株式会社より派遣された研究員

(2) 木材部材質改良科接着研究室

さず、成型時にはじめて酸としての機能を発揮するものが必要であり、特にこれを潜伏性触媒、または潜伏性硬化剤と称している。その他硬化触媒として望ましい点は尿素樹脂と相溶性であり、硬化後も尿素樹脂分子と結合して蒸発、揮散等の現象がなく、可塑性的性質を具備して、クラック、崩壊等の老化現象を抑制し耐水性の良好なものであることなどである。これらの点につき、特に凝固時間と硬化時間および接着力について調べ、潜伏性硬化剤としての適性を数種の試料について検討した。

II 硬化触媒の種類

硬化触媒には多種類の物質があるが、特に潜伏性触媒は繊維、紙等の樹脂加工用尿素樹脂を対象として研究され、A. SILVER⁴⁾、D. D. GAGLIARD⁵⁾、祖父江・村上⁶⁾⁷⁾らの報告が見られる。

主なる硬化触媒を Table 2 に示す。

III 実 験

1. 試 料

(1) 尿素樹脂接着剤

東洋高圧工業株式会社製、ユーロイド 120 を純水で樹脂率 50% に稀釈して用いた。両者の性質を次に示す。なお、樹脂濃度と温度による粘度変化を Fig. 1, 2, 3 に示す。

	ユーロイド 120	ユーロイド 120 (50%)
比重	1.32 (20°C)	1.12 (25°C)
粘度 (Pois)	134.2 (〃)	0.805 (〃)
pH (ガラス電極)	8.52	8.05
保存時間	20 時間以上 (70°C)	
樹脂率	69.8%	50%
凝固時間 (20% 塩化アンモン 5% 添加)	225 分 (20°C)	118 分

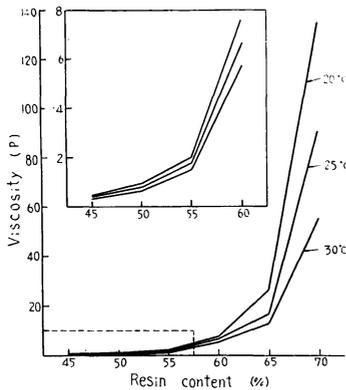


Fig. 1
尿素樹脂接着剤の樹脂率と粘度の関係
Relation with the resin content
percentage and viscosity of
urea resin adhesive

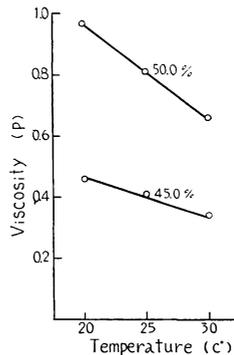


Fig. 2 尿素樹脂の樹脂率と
温度および粘度の関係
Relation with the tempera-
ture and viscosity of urea
resin adhesive (resin con-
tent percentage 45.0 and
50.0%)

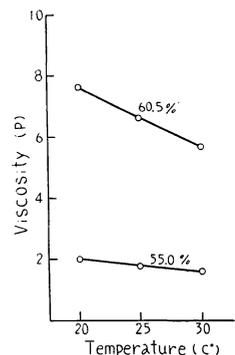


Fig. 3 尿素樹脂の樹脂率と
温度および粘度の関係
Relation with the tempera-
ture and viscosity of urea
resin adhesive (resin con-
tent percentage 55.0 and
60.5%)

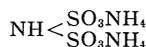
(2) 硬化剤

- a) 塩化アンモニウム NH_4Cl
- b) 塩 酸 HCl
- c) 蓚 酸 $(\text{COOH})_2$
- d) モノクロール醋酸 CH_2ClCOOH
- e) リン酸一水素アンモニウム $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$
- f) ロダンアンモニウム NH_4CNS
- g) 硝酸アンモニウム NH_4NO_3
- h) 蟻酸アンモニウム $\text{H} \cdot \text{COONH}_4$
- i) 蓚酸アンモニウム $(\text{COONH}_4)_2$

j) ピリジン



k) イミドスルホン酸ジアンモニウム (Catanitto)



1) 市販の潜伏性触媒

商 品 名	型	メーカ
1. Catalyst Ac, Ac-6	溶 液	モンサント Co.
2. Cataregin Acs	〃	共栄社油脂 k.k.
3. Catalyst M-109	粉 末	明成化学 k.k.
4. Catalyster	溶 液	高分子化学工業 k.k.
5. Milbenfixer Bc	〃	昭和油脂 k.k.
6. Milbenfixer Lc	〃	〃
7. AOBA Catalyst P-50	〃	青葉化学 k.k.

2. 試験方法

各硬化剤を添加した尿素樹脂接着剤について、pH、凝固時間、硬化時間、粘度、比重および接着力を次のように測定した。

a) pH 測定

調製した硬化剤と、硬化剤を配合した尿素樹脂接着剤の初期 pH および硬化後の尿素樹脂の pH について、東亜電波工業株式会社製の HM-5 型、ガラス電極 pH メーターおよび東洋濾紙の pH 試験紙により測定した。

硬化後の pH は、硬化剤配合の尿素樹脂接着剤の少量を多量の水に溶解して煮沸し、樹脂が硬化したのち冷却して、その遊離酸による pH を測定した。

b) 凝固時間の測定 (30°C)

各硬化剤を一定濃度の水溶液とし、尿素樹脂に対し一定量を添加して、直径 20 mm の試験管に約 10 g をとり、30°C の恒温水槽に浸漬して凝固するまでの時間を測定した。

c) 硬化時間の測定 (100°C)

凝固時間測定と同一試料について Fig. 4 のごとく、沸騰水の上にガラスを介して試料をおき、その硬化する時間を測定して 100°C の加熱硬化時間とした。

d) 接着力測定

日本輸出規格, 輸出 60, 第 10, 12, 14 条により測定した。接着剤の配合, 塗付量, 圧縮条件等は各項において記述する。

e) 粘度測定

東京計器製作所 B 型粘度計により測定した。

f) 比重測定

ウェストファール比重計により測定した。

3. 実験結果および考察

3-1) 有機酸, 無機酸およびアンモニウム塩類について

硬化剤 a ~ i について各 10% 水溶液を調製して尿素樹脂に添加して攪拌混合したのち, pH, 凝固時間, 硬化時間および硬化後の pH について測定した結果を Table 3 に示す。

その結果は塩酸触媒を除き, 他は凝固時間と並行して硬化時間が延長する傾向がある。このうち磷酸一水素ジアンモニウム, ロダンアンモニウムは, 凝固時間, 硬化時間, 老化性ともに比較的好結果を得たが, 潜伏性硬化剤として満足すべき結果は得られなかった。

3-2) ピリジンペタイン塩酸塩 (アミン塩) について

さきにモノクロール醋酸単体を添加した尿素樹脂は, 凝固時間において大なる効果は得られなかった (Table 3)。しかし, その硬化物は室温において放置した場合, 数ヶ月後にやや, クラックが生じる程度で耐老化性を有すると見られた。かつ, ピリジンを添加した場合は, 1週間後にも硬化現象がなく, むしろ可塑剤的作用を有するよう見られたため, 次のように試験を行つた。まずモノクロール醋酸に対する

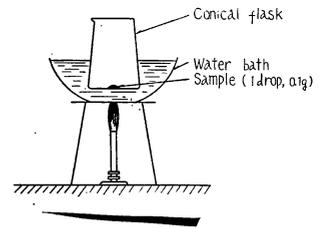


Fig. 4 硬化時間の測定装置
The measuring apparatus of curing time

Table 3. 有機酸, 無機酸およびアンモニウム塩硬化剤の触媒効果
Catalistic effect of organic or inorganic acid and ammonium salt

Hardener	Quantity of addition (%)	pH of glue		Gel time of adhesive (at 30°C)	Hardening time of adhesive (at 100°C)		pH at cured (electrode)
		Glass electrode	Test paper		min	sec	
NH ₄ Cl	2	4.2	4.2 (B. C. G.)	162	1	19	3.36
0.5% HCl	1.5	4.2	4.4 (//)	2,687	5	10	5.07
(COOH) ₂	2	2.6	2.8 (T. B.)	67	0	45	4.29
CH ₂ Cl COOH	2	2.8	3.2 (B. P. B.)	158	—	—	—
(NH ₄) ₂ HPO ₄	2	4.3	4.8 (B. C. G.)	1,008	1	48	4.68
NH ₄ CNS	2	4.65	4.6 (//)	948	1	06	3.43
NH ₄ NO ₃	2	4.35	4.4 (//)	227	1	02	3.14
H•COO NH ₄	2	4.50	4.4 (//)	933	2	36	4.80
(COONH ₄) ₂	2	5.10	5.2 (M. R.)	1,200	2	15	4.46

(1) Solid per cent to the resin content of urea resin

Table 4. モノクロール醋酸・ピリジン混合系硬化剤の触媒効果
Catalytic effect of mixed hardener with monochloroacetic acid and pyridine

No.	Hardener		pH (Test paper)	Urea resin: Hardener	pH of adhesive (Test paper)	Gel time of adhesive (at 30°C)	Hardening time of adhesive (at 100°C)		
	CH ₂ Cl·COOH: (10% Aq. sol.)	 : (8% Aq. sol.)							
	cc	cc		g	cc		min	sec	
1	10	10	3.4 (B. P. B.)	50	5	4.4 (B. C. G.)	over 24h	2	14
2	10	15	4.0 (B. C. G.)	50	5	4.8 (//)	//	//	//
3	10	20	4.4 (M. R.)	50	5	5.0 (//)	//	//	//
4	10	25	4.8 (B. C. G.)	50	5	5.4 (//)	//	//	//
5	10	30	5.2 (//)	50	5	5.6 (M. R.)	//	2	03
6	10	40	5.8 (M. R.)	50	5	5.8 (//)	//	2	27
7	10	50	6.0 (//)	50	5	6.0 (//)	//	//	//
8	10	60	6.2 (//)	50	5	6.2 (//)	//	//	//

Table 5.

塩化アンモニウムおよびモノクロール醋酸・ピリジン硬化剤による尿素樹脂接着剤の接着力
Adhesion strength of urea resin adhesive adding with ammonium chlorid and mixed
hardener with monochloroacetic acid and pyridine

Hardener	Adhesion strength (kg/cm ²)					
	Normal test			Hot and cold soak test		
	max.	min.	mean	max.	min.	mean
NH ₄ Cl	19.2(50)	14.0(10)	16.7(27)	14.7(10)	9.3(0)	10.9(1.3)
CH ₂ ClCOOH+ 	18.8(20)	15.2(10)	17.3(12)	17.4(5)	11.3(0)	14.8(1.6)

()....Wood failure percentage

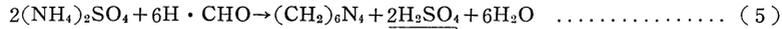
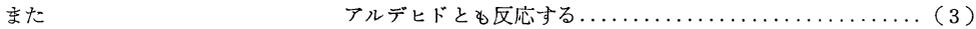
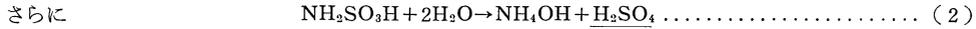
ピリジンの適量を知るため、モノクロール醋酸の 10% 水溶液 (1.058 mol/100cc) とピリジンの 8% 水溶液 (1.011 mol/100 cc) を調製し、等モル数以上に混合して各 pH を測定したのち、尿素樹脂に対し 10% 添加して、pH、凝固時間、硬化時間を測定した結果は Table 4 のとおりであった。また、接着力試験については、モノクロール醋酸とピリジンの等モル溶液について、これと対象に塩化アンモニウム 10% 水溶液をとり、おのおのを尿素樹脂に 10% 添加して合板を製造して試験を行った。結果は Table 5 のごとくであった。

合板の製造条件は、含水率 12% の 1.5 mm ラワンロータリーベニアを 3 ply とした。

塗付量は 30 g/30 cm²、圧縮力 10 kg/cm²、圧縮温度 120°C、圧縮時間 10 分とした。

これらの結果でもピリジンの添加により可使時間が長くなっている。しかし、硬化時間も延長する傾向が見られる。

モノクロール醋酸とピリジンを等モル数混合して加熱すると容易に反応してピリジンベタイン塩酸塩を生ずる⁹⁾。



硬化反応はこの硫酸によつて行われるものと思われる。また、この分解は常温においては遅く 100°C においては 100% 分解することにより潜伏性硬化剤としての特性がある (Fig. 5, 6, 7 参照)。

イミドスルホン酸ジアンモン水溶液は酸性を示す。第 1, 第 2, 第 3 級アミン類と反応する。防炎, 防湿作用がある。柔軟剤としての性質もあり, 樹脂加工等では引裂強度が増大する (可塑剤的作用もある)。金属の酸蝕が少ない等の性質を具備している。

b) イミドスルホン酸ジアンモンの単体使用の場合の硬化作用

イミドスルホン酸ジアンモンを純水で稀釈して 10% 水溶液 (0.047 mol/l) として用いた。添加量は尿

Table 6. イミドスルホン酸ジアンモンの触媒効果
Catalytic effect of diammonium-imid-sulfonic acid

pH of adhesive		Hardening time of adhesive			pH at cured
Glass electorode	Test paper	20°C	30°C	100°C	
3.8	3.6(B. P. B.)	min 207	min 114	min 2.5	5.43

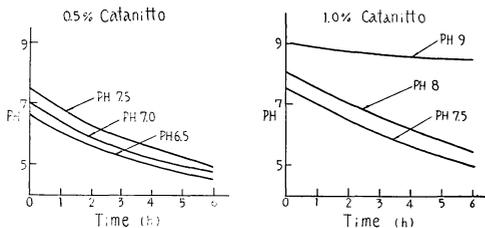


Fig. 8, Fig. 9 イミドスルホン酸ジアンモン (Catanitto) を混合した尿素樹脂の時間と pH の関係 (室温)

The relation with the pot time and pH of the urea resin adhesive mixing with diammonium-imid-sulfonic acid at room temperature

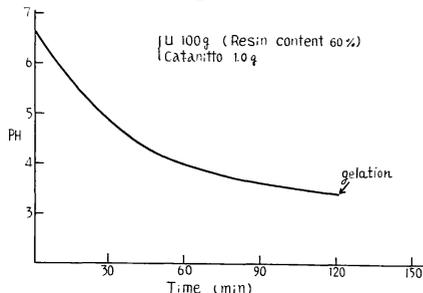


Fig. 10 イミドスルホン酸ジアンモンを 1% 混合した尿素樹脂の pH の変化

The change of pH of the urea resin adhesive (100 parts) mixing with the diammonium-imid-sulfonic acid (1 part)

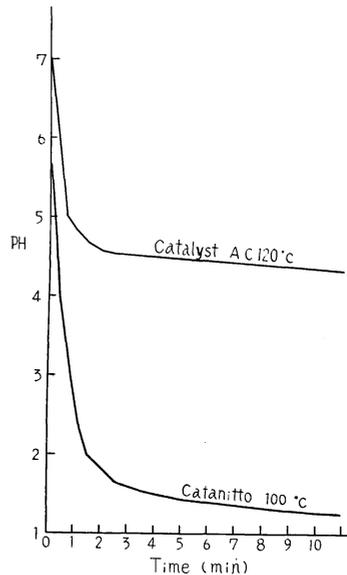


Fig. 11 Catanitto と Catalyst AC を 各々混合した尿素樹脂の時間と pH の関係 (加熱時)

Relation with the pot time and pH of the urea resin adhesive mixing with Catanitto or Catalyst AC at high temperature

素樹脂の樹脂率に対して 2% とし, pH, 凝固時間, 硬化時間を測定した結果を Table 6, Fig. 8, 9, 10, 11, に示す。

c) イミドスルホン酸ジアンモンにピリジンを併用した場合の硬化作用

Table 7. イミドスルホン酸ジアンモンとピリジン混合イミドスルホン酸ジアンモン硬化剤の触媒効果の比較
Catalytic effect of the hardener of diammonium-imid-sulfonic acid and mixed hardener of diammonium-imid-sulfonic acid and pyridine

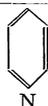
No.	Rate of hardener (solid) to urea resin (solid)		pH of adhesive (Test paper)	Gel time of adhesive (at 30°C)	Hardening time of adhesive (at 100°C)	pH at cured (Glass electrode)
	$\text{NH} \begin{cases} \text{SO}_3\text{NH}_4 \\ \text{SO}_3\text{NH}_4 \end{cases}$	 N				
1	%	%		min	min sec	
	0.5	0	5.6 (M.R.)	5760<	7.30	6.49
2	0.5	0.05	6.2 (//)	5760<	8.00	5.60
	1.0	0	5.0 (B. C. G.)	259	4.30	4.40
3	1.0	0.1	5.0 (//)	1353>	5.00	3.92
	2.0	0	4.6 (//)	114>	2.30	5.15
4	2.0	0.2	4.8 (//)	253	3.20	3.38
	4.0	0	4.4 (//)	114>	2.30	4.00
	4.0	0.4	4.6 (//)	193	2.50	2.92

Table 8. イミドスルホン酸ジアンモン・ピリジンの混合比別硬化剤の触媒効果
Catalytic effect of various percentage of ammonium-imid-sulfonic acid and pyridine

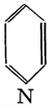
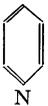
No.	Rate of hardener (solid) to urea resin (solid)		pH of adhesive		Gel time of adhesive (at 30°C)	Hardening time of adhesive (at 100°C)	Hardener
	$\text{NH} \begin{cases} \text{SO}_3\text{NH}_4 \\ \text{SO}_3\text{NH}_4 \end{cases}$	 N	Glass electrode	Test paper			
1	%	%			min	min sec	
1	1.5	0.1	4.68	4.6 (B.C.G.)	165	1.45	(A) $\text{NH} \begin{cases} \text{SO}_3\text{NH}_4 \\ \text{SO}_3\text{NH}_4 \end{cases}$ (10% Aq. sol.)  (4% Aq. sol.) N
2	1.5	0.15	4.71	5.0 (//)	185	2.01	
3	1.5	0.2	4.79	5.2 (//)	204	2.10	
4	1.5	0.3	4.85	5.2 (//)	242	2.14	
5	1.5	0.4	4.90	5.2 (//)	300	2.30	
6	1.5	0.5	4.33	5.0 (//)	210	2.01	
7	1.5	0.6	4.12	5.2 (//)	230	2.16	
8	1.5	0.7	4.50	5.2 (//)	250	2.23	
9	1.5	0.8	4.40	5.2 (//)	334	2.31	
10	1.5	0.9	4.60	5.4 (//)	24 hr <	2.44	
11	1.5	1.5	4.80	5.4 (//)	//	2.56	

Table 9. イミドスルホン酸ジアンモンおよびイミドスルホン酸ジアンモン・ピリジン
混合硬化剤による接着力比較
Adhesion strength of urea resin adhesive adding with ammonium-imid-
sulfonic acid and pyridine or none

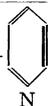
Adhesive	Adhesion strength (kg/cm^2)					
	Normal test			Hot and cold soak test		
	max.	min.	mean	max.	min.	mean
Urea resin 100g NH<SO ₃ NH ₄ (10% Aq. sol.) 5cc  (4% Aq. sol.) 1.25 cc	27.6(20)	18.0(30)	23.8(26.7)	18.3 (5)	13.3 (5)	15.8 (4.2)
Urea resin 100g NH<SO ₃ NH ₄ (10% Aq. sol.) 5cc	24.8(45)	19.8(20)	22.9(—)	14.6 (5)	11.0 (0)	13.2 (—)

()....Wood failure percentage

イミドスルホン酸ジアンモン 10% 水溶液とピリジン 4% 水溶液の 4 : 1 容混合硬化剤 (A), およびイミドスルホン酸ジアンモン 10% 水溶液とピリジン 8% 水溶液の 4 : 1 容混合硬化剤 (B) を, おおの尿素樹脂の樹脂率に対し, イミドスルホン酸ジアンモン固形分量で 0.25~2.0% 加え, イミドスルホン酸ジアンモン単独添加の場合と比較して, pH, 凝固時間, 硬化時間を測定した結果は, Table 7, 8 に示す。

さらに接着力試験は, イミドスルホン酸ジアンモン 10% 水溶液とピリジン 4% 水溶液を尿素樹脂の

Table 10. 塩化アンモニウムとイミドスルホン酸ジアンモニウムの熱圧時間と接着力
Time of hot pressing and adhesion strength of urea resin adhesive adding with
ammonium chlorid and ammonium-imid-sulfonic acid

Hardener	NH ₄ Cl		NH<SO ₃ NH ₄ + 				
	Urea resin 50g NH ₄ Cl 3cc (10% Aq. sol.)		Urea resin 50g NH<SO ₃ NH ₄ 3.75cc (10% Aq. sol.)  (8% Aq. sol.) 0.31cc				
Gel time (at 30°C)		134 min			376 min		
Time of hot pressing min	Adhesion strength (kg/cm^2) Test	max.	min.	mean	max.	min.	mean
		5	Normal	17.2(35)	11.0(5)	14.3(18)	19.4(40)
	Hot and cold soak	9.5(0)	5.4(0)	7.8(0)	11.2(0)	6.5(0)	10.1(0)
10	Normal	22.8(100)	12.7(5)	19.1(34)	22.2(40)	15.8(55)	20.5(50)
	Hot and cold soak	14.7(0)	8.5(0)	10.7(1)	13.6(5)	10.5(0)	12.2(6)
12	Normal	24.3(10)	17.2(10)	19.4(10)	23.6(45)	17.5(5)	20.9(47)
	Hot and cold soak	14.4(5)	10.9(10)	12.6(1)	20.5(30)	12.2(5)	14.6(10)

()....Wood failure percentage

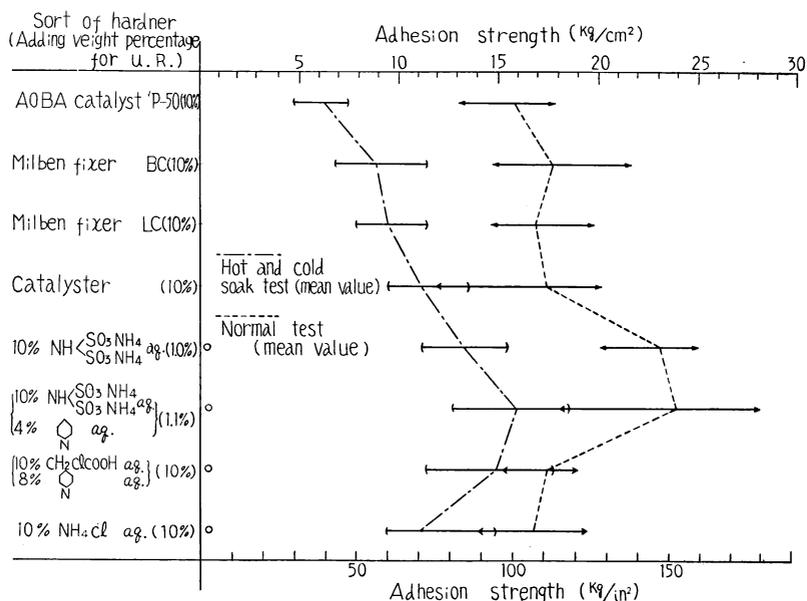


Fig. 12 各種硬化剤を混合した尿素樹脂の常態および温冷水試験の接着力
The adhesion strength of normal test, hot and cold soak test of plywood
glued the urea resin adhesive mixing with 8 hardener

樹脂率に対し、おのおの固形分として 1%, 0.1% を添加して、II-3-2 の接着力試験と同様に測定した (Table 9)。

これらの結果で、イミドスルホン酸ジアンモン単体では、塩化アンモン硬化剤に比して大なる効果は認められなかった。しかしピリジンの添加により、イミドスルホン酸ジアンモン単体では満足し得なかつた

Table 11. 市販潜伏性硬化剤の触媒効果および接着力
Catalytic effect and adhesion strength of the marketing latent catalyst

Hardener	Adhesive			Adhesion strength (kg/cm ²)					
	pH (Test paper)	Gel time of adhesive (at 30°C)	Hardening time of adhesive (at 100°C)	Normal test			Hot and cold soak test		
				max.	min.	mean	max.	min.	mean
Catalyst AC	6.4 (M. R.)	24<	10	19.1(10)	14.0(10)	16.9(16)	9.0(0)	5.9(0)	7.4(0)
Catalyst AC-6	6.4 (")	4<	5						
CatareginACS	6.2 (")	8<	3>	24.2(25)	14.0(5)	18.8(21)	10.1(5)	5.1(0)	8.5(1.8)
CatalystM-109	6.2 (")	24<	18	17.7(6)	7.1(0)	12.1(2)	10.4(0)	4.0(0)	7.6(0)
Catalyster	3.8(B. P. B.)	2.11	—	19.8(25)	11.8(10)	17.2(25)	13.3(0)	9.3(0)	11.0(3)
Milbenfixer-BC	5.6 (M. R.)	21	9.03	21.5(40)	14.6(10)	17.5(24)	11.3(0)	6.7(0)	8.8(0)
Milbenfixer-LC	6.2 (")	21	9.00	19.5(20)	14.4(15)	16.7(14)	11.3(0)	7.8(0)	9.5(0)
AOBA-Catalyst-50	6.0 (")	24<	4.00	17.7(20)	12.9(15)	15.8(16)	7.4(0)	4.7(0)	6.2(0)

() Wood failure percentage

潜伏性をもつことがわかる。すなわち、イミドスルホン酸ジアンモンは、その添加量に比例して硬化作用が強くなるがピリジン併用により加熱硬化時間を延長することなく凝固時間のある程度延長しうることが認められた。また接着力においても、イミドスルホン酸ジアンモンは塩化アンモニウム硬化剤に比して常態、耐水性とも高い (Table 9, 10, Fig. 12) が、ピリジン併用によりさらに耐水性においてすぐれている。

イミドスルホン酸ジアンモンの耐水性は、尿素樹脂にスルホン基が導入されたためと考えられ、カゼイン、膠、メラミン樹脂等の耐水処理、防炎剤、接着力増強剤として使用されることが報告されている^{13)~15)}。また半井氏¹⁾は Pre cure による接着力の低下をイミドスルホン酸ジアンモンにより防止することを塩化アンモニウム硬化剤と比較して報告しているが、さらにピリジンの併用により尿素樹脂接着剤の pH を調節し、任意の凝固時間と耐水接着力の増強が得られると考えられる。

3—(4) 市販の潜伏性硬化剤について

潜伏性硬化剤は、樹脂加工用尿素樹脂を対象として多数市販されている。入手できた触媒 I-1~7 について、尿素樹脂に対して各 10% 添加して硬化時間および接着力を測定した。粉末硬化剤は 10% 水溶液を調製して添加した。各試験法は前出と同じである。その結果を Table 11, Fig. 11 に示す。

これらの硬化剤は、繊維加工用のものであり、一般に Cure 温度は 145~160°C である。そのため、木材接着剤の硬化温度では Cure 不足となるために接着力は良好でないと思われる。これらのうちでは Cataregin ACS が常態ではよいが、温冷水接着力は Catalystster が最も良い。

3—(5) ホルムアルデヒド結合剤添加時の硬化反応について

尿素樹脂接着剤中には数 % の遊離ホルムアルデヒドを含有しており、そのため合板、チップボード等の製品はしばしばホルマリン臭があつたが、尿素、メラミン、レゾルシン等のホルムアルデヒド結合剤を添加することによりホルマリン臭を減少しうることを研究報告 89 号において述べた。一方、塩化アンモニウムによる尿素樹脂の硬化反応は次式のように考えられる。すなわち、



また、



Table 12. 尿素有添加量と接着力の関係
The relation with addition quantity of urea and adhesion strength

Adhesive			Adhesion strength (kg/cm ²)	
Urea resin	Urea	2% NH ₄ Cl	Normal test	Hot and cold soak test
g	g	cc		
50	0	2.5	14.6	9.3
50	1	2.5	14.9	10.1
50	2	2.5	14.3	10.4
50	3	2.5	15.7	12.2
50	4	2.5	16.4	13.0
50	5	2.5	17.1	12.9

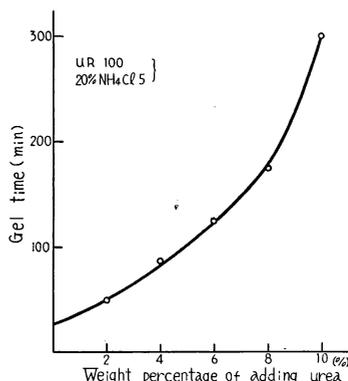


Fig. 13 尿素有添加した尿素樹脂の尿素有添加量と膠化時間の関係
Relation with the gel time and weight percentage of adding urea of the urea resin adhesive

であつて (1), (2) 式の反応において (2) 式による塩酸は (1) 式に比べ少量であるため, (1) 式の反応がホルムアルデヒド結合剤のために遊離ホルムアルデヒドが減少し, したがつて抑制されればそれだけ硬化速度を遅延することになる。これらのことから, 尿素樹脂接着剤に対して, 尿素 0~10%, 塩化アンモニウム 20%, 水溶液 5% を添加した場合の凝固時間, 硬化時間および接着力を測定して Fig. 13, Table 12 の結果を得た。ただし, 接着力試験の合板は, カバロータリ 1.5 mm で 3 ply とした。塗付量は $30 \text{ g}/30 \text{ cm}^2$, 圧縮条件は $15 \text{ kg}/\text{cm}^2$, 熱圧 100°C , 5 min とした。

すなはち凝固時間の延長, 接着力の向上が見られる。半井¹⁾, 岩塚氏¹¹⁾らは, 尿素樹脂に, 尿素, メラミン, 蛋白質系物質等を塩化アンモニウムと併用することによつて硬化時間を遅延すると述べているが, これも前記のようにこれら結合剤が遊離ホルムアルデヒドとメチロール化合物等を生成し遊離ホルムアルデヒドを減少するためと考えられる。また硬化時間は尿素添加の場合にはやや延長するよう見られた。

IV 考察および摘要

以上の実験により次のようなことを知ることができた。

1) 無機および有機酸類は, 30°C においての膠化時間, すなはち可使時間が短い。しかしアンモニウム塩は, 酸類よりも長く, アミン塩はさらに可使時間が長い。

2) モノクロール醋酸は単体添加では可使時間が短い, ピリジンを併用添加することによつて可使時間を延長することができる。しかしピリジンの添加量が多くなるとともに, 加熱硬化時間が長くなる。またピリジン添加の硬化触媒を用いた尿素樹脂接着剤は耐水接着力が向上し, その硬化物は長期にわたりクラックなどの老化現象が生じない。

3) イミドスルホン酸ジアンモン単体添加の場合は初期の尿素樹脂接着剤の pH により可使時間を自由に変化できうる¹⁰⁾。またイミドスルホン酸ジアンモンを 1% 添加したときの尿素樹脂の接着力は, 塩化アンモニウム単体の場合にくらべ, 常態, 耐水ともに向上している。またピリジンを添加することによつても可使時間を変化することができる。堀岡らの研究²⁰⁾でも硬化剤を 1~2% 添加した場合に最も接着力が大であると述べているが, この実験においてもイミドスルホン酸ジアンモンを 1%, ピリジンを 0.1% 添加したとき, 凝固時間, 加熱硬化時間, および接着力ともに好結果を得た。

4) 市販の潜伏性硬化剤は, 木材用尿素樹脂接着剤に使用するのには適当でない。すなわち, 一般に樹脂加工用として調製されているため, 木材接着のごとく $90\sim 100^\circ\text{C}$ の比較的低温加熱では, Cure 不足のため触媒の分解温度にいたらぬためと思われる。しかし凝固時間は非常に長く, 供試品中では Cataregin ACS が接着力においてもすぐれていた。

5) ホルマリン結合剤として尿素を添加した尿素樹脂は, 接着力の増強, ホルマリン臭防止の効果があるのみならず凝固時間も延長できる。しかし, 加熱硬化時間に対する影響は少ない。

V 結 言

以上種々の実験により, 現在最も多く使用されている塩化アンモニウムは潜伏性がなく耐水, 耐老化性に劣ることがわかつた。

ピリジン・モノクロール醋酸混合物は加熱によりピリジンベタイン塩酸塩を生じて硬化反応にあずかり, 耐水, 耐老化性に効果があり, ピリジンの混合により潜伏性がある。

イミドスルホン酸ジアンモンは単体でも塩化アンモニウムに比し、接着力がすぐれているがさらにピリジン添加により潜伏性をもち、耐水、耐老化性がすぐれる。両実験においてピリジンが潜伏性を付与する原因はまだ不明であるが、尿素樹脂分子に何らかの結合を生じるのではないかと考えられ、さらに研究する必要がある。市販の潜伏性硬化剤は木材用接着剤に使用しても Cure 温度が不足するため不適當のようである。

ホルムアルデヒド結合剤は凝固時間を延長させ、また接着力にも増強が見られたが、長期の耐老化性は、低分子物が生成されるためあまり期待できないのではないかと思うが、これは今後の研究にまたねばならない。

文 献

- 1) 半井勇三・塚谷 豊：木材工業，12，(1957) p. 374
- 2) 岩塚新平：木材工業，9，(1954) p. 517
- 3) 日本特許公告：31—4245，(1956)
- 4) SILVER, A.: Am. Dyes. Repte., 43, (1954) p. 6998
- 5) GAGLIARD, D. D.: “ ”, 40, (1951) p. 770
- 6) 祖父江 寛・村上謙吉：樹脂加工，4，(1955) p. 171
- 7) 祖父江・村上・池：高分子化学，(1955) p. 172
- 8) 飛田昌雄：繊維学会誌，9，(1953) p. 28
- 9) GERICHTEN, E. V.: Ber, 15, (1882) p. 1251
- 10) GRUNTFEST, I. J.・E. M. YOUNG: I. E. C., 48, (1956) p. 107
- 11) 岩塚新平：木材工業，11, 114, (1956) p. 437
- 12) 堀岡邦典・野口美保子：林業試験場研究報告，89，(1956)
- 13) WALDER, J. F. (du pont): U. S. P. 2, (1945) p. 369, 503
- 14) DALELIO, G. H. (G. E.): U. S. P. 2, (1945) p. 377, 867
- 15) DANIELS, R. J.: U. S. P. 2, (1946) p. 398, 361
- 16) MARTINETTE, S. M.: Chemist Analyst, 33, (1944) p. 87
- 17) Ellies Foster Co.: U. S. P. 2, (1943) p. 310, 038
- 18) SCHROETER, G.: D. R. P. (1943) p. 601, 606
- 19) 日東化学パンフレット
- 20) 堀岡邦典・柳下 正・森屋和美：木材工業，11, 114, (1956)

**Research for the Improvement of Wood (Rep. No. 8)
On the latent hardener of urea-formaldehyde resin adhesive**

Kunisuke HORIOKA⁽¹⁾, Mihoko NOGUCHI⁽²⁾ and Minoru SAITO⁽³⁾

(Résumé)

The amount of urea formaldehyde resin as applying to processing in the wood industry has been increasing for several years, and the utilization of the adhesive is often discussed or reported. However, the catalyst used for urea formaldehyde adhesive is only ammonium chloride among a large number of catalysts. The reasons for using ammonium chloride as the hardener are considered to be the following:

- (1) The price of the chemical is very cheap.
- (2) The solution is colorless and odorless.
- (3) The handling of this hardener is very easy.
- (4) The added amount of this solution does not influence the pot-life, working life and setting time when 2 to 6% of this solution is added to the adhesive. Generally, the H ion concentration of the hardener is determined by the temperature at which the adhesive is intended to set.

This hardener has many drawbacks, the chief being the working life is short, the curing time is long, the durability of adhesion is unsatisfactory.

Many of the refinements in urea resin adhesive have been occasioned by the development of delayed-action catalysts which permit relatively long working life and open assembly time for the adhesive, followed by rapid setting after assembly to reduce the time under pressure. Recently, the manufacturers of thick plywood and particle board requested the refinement of hardeners so that the curing time be short and the durability of adhesion excellent. Therefore, the latent hardeners of urea formaldehyde resin adhesive (Fig. 1, 2 and 3) have been studied in our laboratory.

There are many hardeners for urea resin adhesive, but the important ones are shown in Table 2. Also the catalistic effects of organic or inorganic acid are shown in Table 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 and 12, Fig. 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12 and 13.

According to results obtained in these experiments, the following hardeners are better than ammonium chloride.

Pyridine and mono-acetic chloride mixed hardener has the property of delayed-action at low temperature, but rapid setting at high temperature, high water-proof properties and durability (Table 4 and 5).

Imido-sulfonic diammonium and pyridine mixed hardener has the latent high water-proof properties and durability (Table 8 and 9).

⁽¹⁾ Chief of Wood Improvement Section and chief of Glue and Glued Materials room.

⁽²⁾ Member of Glue and Glued Materials room.

⁽³⁾ A Technician of Japan Novopan Co. (studied in this station).

Urea resin adhesive with urea added as formaldehyde fixer has the property of delayed-action at low temperature and a high adhesion strength (Table 12). But, this adhesive did not enhance the high durability, because by adding urea it has a low molecular composition.